

0-790203

На правах рукописи

АЮПОВ ДАМИР АЛИЕВИЧ

**МОДИФИКАЦИЯ НЕФТЯНЫХ БИТУМОВ ДЕСТРУКТАМИ
СЕТЧАТЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ**

Специальность 05.23.05 – Строительные материалы и изделия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Казань - 2011

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Казанский государственный архитектурно-строительный университет».

Научный руководитель: Кандидат технических наук, доцент
Мурафа Асия Владимировна

Официальные оппоненты: Доктор технических наук, профессор
Вольфсон Светослав Исаакович
Кандидат технических наук, доцент
Смирнов Денис Сергеевич

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет», г. Уфа

Защита состоится «21» ноября 2011 года в 15⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.077.01 при Казанском государственном архитектурно-строительном университете по адресу: 420043, г. Казань, ул. Зеленая, 1, КазГАСУ, ауд. 3-203 (зал заседаний Учёного совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Казанского государственного архитектурно-строительного университета.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000687865

Автореферат разослан «19» октября 2011 года

Учёный секретарь
диссертационного совета

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'Л.А. Абдрахманова'.

Абдрахманова Л.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Нефтяные битумы являются самым крупнотоннажным органическим вяжущим, применяемым в строительстве, в первую очередь, в дорожных асфальтобетонах, а также в кровельных и гидроизоляционных покрытиях, в виде горячих и холодных мастик, рулонных материалов. Однако при всех несомненных достоинствах битума – хорошей адгезии, водонепроницаемости, химстойкости, доступности и относительно низкой стоимости – он обладает низкой эластичностью и, как и любой органический материал (кроме фторопласта), высокой температурной чувствительностью механических свойств, что проявляется в ограниченном температурном интервале сохранения пластичности, т.н. деформационной стабильности. Это приводит к трещинообразованию асфальтобетонных покрытий в зимний период и их «колейности» в летний. Поэтому проблема повышения теплостойкости и морозостойкости битума является чрезвычайно важной, так как именно эти показатели определяют долговечность асфальтобетонных покрытий в суровых климатических условиях России. Главный путь ее решения – введение в битум высокомолекулярных эластомеров, главным образом, синтетических термоэластопластов (СБС-полимеров) (труды СоюздорНИИ с 60-х годов прошлого века) и, позже, смесевых термоэластопластов (ТЭП). Однако высокая стоимость и дефицитность обоих ТЭП сдерживает их широкое применение в столь крупнотоннажных отраслях, как дорожное, промышленное и гражданское строительство. Между тем, колоссальный объем отработанных резиновых изделий, в первую очередь, автомобильных шин (7 млн т в год во всем мире), вносящих весомый вклад в экологическую напряженность, является потенциально эффективным модификатором битумных вяжущих.

Однако прямое введение в битумы этих отходов, даже переработанных в крошку, малоэффективно, так как они лишь набухают в битуме, оставаясь дискретными наполнителями, не растворяясь и не образуя эластичной трехмерной сетки. Поэтому для эффективной реализации свойств резин, как модификаторов битума, их необходимо девулканизовать, превратив из сетчатых полимеров в линейные, способные растворяться в битуме. Эта идея впервые была запатентована проф. Б.А.Розенбергом (Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка) и экспериментально подтверждена им совместно с Хозиным В.Г. и Мурафа А.В. на примере модификации дорожных битумов. Такой же принцип, очевидно, может быть использован применительно к другим крупнотоннажным сетчатым эластомерам, например, полиуретанам (ПУ), ежегодный объем отходов которых составляет 4 млн т. Однако девулканизаты резин и деструктаты других сетчатых полимеров, в частности, полиуретаны до сих пор для модификации битумов не использовались и сведений об этом в научно-технической литературе не имеется. Поэтому острота

проблемы остается, и модификация битумов деструктатами сетчатых полимеров, в виде крупнотоннажных отходов, безусловно, является актуальной.

В связи с этим целью диссертационного исследования явилась разработка физико-химических основ модификации нефтяных битумов деструктатами сетчатых эластомеров разной химической природы, обоснование возможности и технико-экономической эффективности применения разработанных битум-эластомерных вяжущих в дорожных асфальтобетонах.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Разработка технологии девулканизации резиновой крошки (РК) из автомобильных шин в расплаве битума и изучение молекулярной структуры образующегося девулканизата.

2. Отработка технологии совмещения битумов с деструктатами резиновых и полиуретановых отходов.

3. Исследование структуры модифицированных битумов и выявление механизма действия выбранных эластомерных модификаторов.

4. Изучение основных технических свойств битум-полимерных композиций в сравнении с битумами, модифицированными целевым эластомером – Элвалоем (Дюпон) - сополимером этилена с бутилакрилатом и глицидилметакрилатом. Оптимизация рецептур вяжущих композиций.

5. Оценка возможности и эффективности применения разработанных битум-полимерных вяжущих в дорожных асфальтобетонах.

Научная новизна. Впервые установлен механизм девулканизации резиновой крошки в среде битума под влиянием девулканизирующих агентов основного типа. Показано снижение гель-фракции и плотности цепей сетки полимера, определена молекулярная масса деструктурированного в битуме каучука, которая составляет 350 000 а.е.м. При этом выявлено существенное увеличение смоляной и снижение масляной фракций битума.

Выявлено протекание в расплаве битума вторичной деструкции радиационных серных регенератов бутиловых резин, приводящей к их полному растворению.

При отверждении регенерата полиуретана полиизоцианатом в среде битума одновременно протекает химическое взаимодействие полиизоцианата с гидроксильными и аминными группами асфальтенов битума.

Практическая значимость работы:

- разработаны битум-полимерные вяжущие дорожного назначения на основе деструктатов сетчатых эластомеров и технологические схемы их получения;

- разработаны составы асфальтобетонов на основе битум-полимерных вяжущих с повышенным комплексом технических свойств;

- разработан проект технических условий на битум-полимерные вяжущие: ТУ 0256-038-02069622-11.

Апробация работы. Основные результаты диссертации были доложены на Международной научно-технической конференции XV Академических чтений

РААСН «Достижения и проблемы материаловедения и модернизации строительной индустрии» (диплом), (Казань, 2010), XVII и XVIII Всероссийских конференциях «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик, 2010-2011гг.), на II научно-практической конференции «Материалы для дорожного строительства» (Москва, 2010), на Всероссийской школе-семинаре «Конструкционные наноматериалы» (Москва, 2010), на IV Международной конференции-школе по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры-2011» (Казань, 2011г.), на ежегодных республиканских научных конференциях КазГАСУ (Казань, 2007-2011). Выигран конкурс НК-508П «Переработка и утилизация техногенных образований и отходов» Федеральной целевой программы (ФЦП) 1.3.2 «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на проведение НИР целевыми аспирантами. Тема работы: «Модификация нефтяных битумов девулканизатами резин» (ГК № П244). Также работа выполнена в рамках следующих НИР ФЦП:

1. Разработка гибридных связующих с регулируемым комплексом свойств и получение на их основе композиционных материалов строительного назначения. ГК № П221.

2. Физико-химические основы наномодификации строительных материалов на базе линейных и сетчатых полимеров. ГК № 16.740.11.0026.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 13 работ (в т.ч. 5 научных статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ). Подана заявка на патент: «Наномодифицированная битумнорезиновая композиция и способ её получения» (№ 2010146598 от 16.11.2010).

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 6 глав, общих выводов, списка литературы из 146 наименований и приложений. Работа изложена на 170 страницах машинописного текста, включает 21 таблицу, 70 рисунков.

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю к.т.н., проф. А.В.Мурафа, д.т.н., проф. В.Г.Хозину, д.т.н., проф. Ю.Н.Хакимуллину и коллективу кафедры ТСМИК за помощь при проведении экспериментальных исследований и участие в обсуждении их результатов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе даётся аналитический обзор литературы, посвящённый перспективам применения отходов изделий из сетчатых эластомеров в битумных композициях строительного назначения, как потенциально эффективных. Показано, что количество экологически небезопасных отходов сетчатых эластомеров растёт с каждым годом: наиболее крупнотоннажными являются отходы резино-технических изделий, 90% которых составляют изношенные автомобильные шины, а также пенополиуретаны. В то же время эти отходы представляют собой доступное и значительно более дешёвое сырьё для модификации битумов, нежели целевые полимеры.

Основным продуктом первичной переработки отходов автомобильных шин является резиновая крошка. Однако для растворения ее в битуме необходима девулканизация. Розенбергом Б.А. с соавторами было установлено, что химическими активаторами девулканизации шинных резин могут явиться слабые основания. Основной принцип девулканизации - разрыв поперечных связей с максимально возможным сохранением главной цепи. В то же время известны промышленные регенераты РТИ, получаемые радиационным способом, в частности, регенерат крупнотоннажных отходов бутиловых резин, обладающих насыщенными макромолекулами.

Наиболее эффективным способом деструкции при утилизации ПУ-отходов является на сегодня технология алкоголиза, однако образующиеся продукты, как вторичное сырьё, уступая по свойствам исходным полимерам, не пригодны для полноценного рециклинга и потому нуждаются в расширении области своего применения.

Рабочая гипотеза. Деструктаты сшитых эластомеров, в частности девулканизаты резиновой крошки автомобильных шин, могут стать эффективными модификаторами нефтяных битумов. Деструктаты, во-первых, могут растворяться в битуме, а во-вторых, они прибавят ему эластичность при низких температурах эксплуатации и теплостойкость при повышенных. Эколого-экономическая целесообразность модификации битумов деструктатами отходов сетчатых эластомеров не вызывает сомнений.

Во второй главе описываются характеристики исследуемых битумов (БНД 90/130, БНК 45/190, БН 70/30), сетчатых эластомеров (резиновой крошки, бутил- и полнуретановых регенератов), а также вулканизирующих и девулканизирующих агентов и реакционно-способного сополимера этилена с бутилакрилатом и глицидилметакрилатом (Элвалой фирмы Дюпон).

Для исследования структуры и свойств битум-полимерных композиций использовались методы адсорбционно-жидкостной хроматографии, реологический, инфракрасной спектроскопии, золь-гель анализ, равновесного набухания вулканизата, стандартные методы испытаний битумов и асфальтобетонов.

Описываются методики приготовления битум-полимерных композиций.

Экспериментальная часть включает обсуждение полученных результатов исследований, содержащихся в гл. 3, 4, 5, 6.

Девулканизация резиновой крошки в среде битума и изучение структуры и свойств модифицированного битумного вяжущего (глава 3)

Девулканизация по своей сути является процессом, обратным вулканизации, однако на практике не удаётся напрямую получить из резины исходный линейный каучук. Деструкция поперечных связей в резине сопровождается разрывом и основных молекулярных цепей каучука, что объясняется близостью энергий разных связей в трёхмерной сетке вулканизата.

Нами был развит химический метод девулканизации резин, предложенный Розенбергом Б.А., по которому процесс происходит в вакуумном реакторе непосредственно в расплаве битума. При этом достигается основная цель – растворение образующегося линейного каучука в битуме.

В качестве девулканизирующих агентов (ДА) были выбраны следующие основания: неозон, каптакс, ацетонанил, диафен, кремнезоль и водный раствор NaOH. Соотношение резиновой крошки и битума по массе составляло 20:100. Степень деструкции резины оценивали по содержанию оставшейся гелевой фракции (рис. 1).

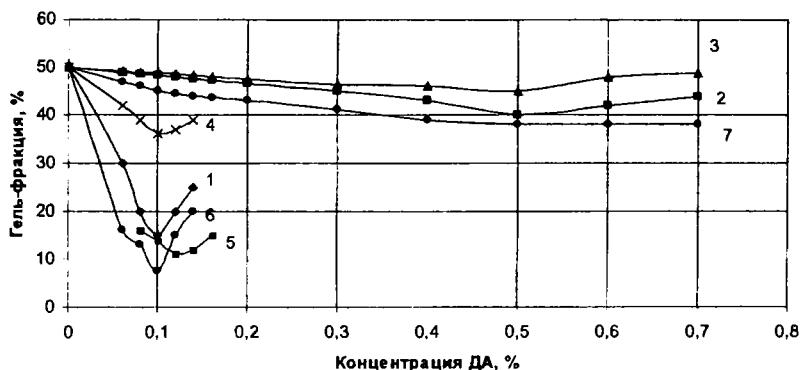


Рис. 1 Зависимость гелевой фракции от концентрации девулканизирующих агентов:
1 – неозона; 2 – каптакса; 3 – тиурама; 4 – ацетонанила; 5 – диафена; 6 – кремнезоля;
7 – 10%-го водного раствора NaOH

Лучшими ДА среди других оказались неозон, кремнезоль и диафен (1, 5, 6). Вискозиметрические исследования показали, что молекулярная масса каучука, деструктированного в битуме, составляет 350 000 а.е.м., т.е. 64% от исходной молекулярной массы каучука. Из этого следует, что деструкция резины протекает, в основном, по серным поперечным связям.

Изменение физико-механических свойств битума при модификации их полимерами обусловлено заметным воздействием последних на структуру вяжущего. Проведены реологические исследования исходного битума БНД 90/130 и битум-полимерных композиций (БПК) на его основе (рис. 2).

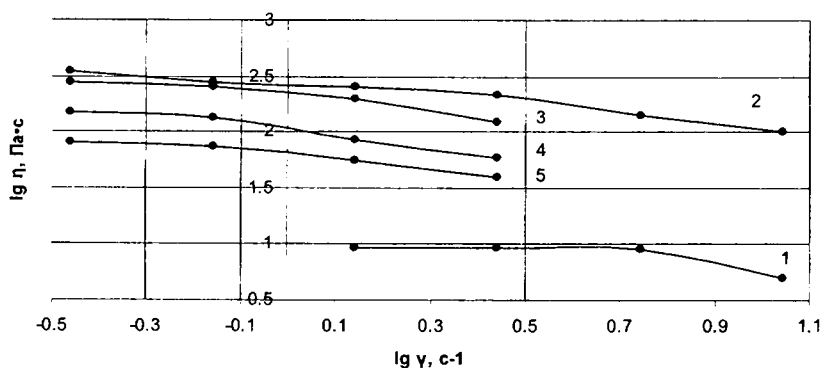


Рис.2 Зависимость вязкости битум-полимерных композиций от градиента скорости сдвига
 1 – БНД 90/130; 2 – композиция с кремнезолью; 3 – композиция с неозоном;
 4 – композиция с диафеном; 5 – композиция с ацетонанилом

При модификации битума происходит увеличение его вязкости, обусловленное образованием относительно стойкой коагуляционной структуры. Рост вязкости при модификации битумов полимерами обычно сопровождается снижением температуры хрупкости. Увеличение области течения между ньютоновскими ветвями кривых обычно сопровождается улучшением эластических свойств БПК.

Фракционный состав битума, как известно, определяет его основные свойства. Как видно из табл.1, девулканизация РК в расплаве битума БНД 90/130 способна существенно изменять его групповой состав. В то же время, его модификация резиновой крошкой путём её прямого введения (состав 2) не отражается существенно на его групповом составе. Разработанная технология девулканизации (составы 3, 4) позволяет существенно увеличить содержание бензольных и спиртобензольных смол (БС и СБС соответственно), ответственных за эластичность битумов, за счёт уменьшения доли масляной фракции. Последнее должно повысить теплостойкость БПК.

Таблица 1

Групповой состав битума и битум-полимерных композиций

№	Состав, м.ч.	Масла	БС	СБС	Асфальтены
1	БНД 90/130	47,6	20,1	10,4	21,9
2	БНД 90/130 – 100, РК - 20	47,3	21,1	12,1	19,5
3	БНД 90/130 – 100, РК – 20, Неозон – 0,1	36,5	25,8	17,4	20,3
4	БНД 90/130 – 100, РК – 20, Кремнезоль – 0,1	34,7	26,3	18,5	20,5

Изменение структуры РК в битуме и самого битума положительно отражаются на физико-технических свойствах БПК, определяющих его возможности применения в строительных материалах (табл.2).

Таблица 2

Свойства битума и битум-полимерных вяжущих

№	Состав, м.ч.	T _p , °C	P ₂₅ , 0,1 мм	P ₀ , 0,1мм	D ₂₅ , см	D ₀ , см	Э ₂₅ , %	Э ₀ , %	Г, Ø 5 см, °C	T _{хр} по Фраасу, °C	T _в , °C
1	БНД 90/130	44	97	50	95	0	13	-	+5	-19	230
2	БНД 90/130 – 100; РК -20	58	56	15	14	0,5	55	65	-5	-21	240
3	БНД 90/130 – 100; РК -20; Неозон – 0,1	76	45	36	9,7	5	84	73	-25	-35	250
4	БНД 90/130 – 100; РК -20; Кремнезоль – 0,1	76	50	31	7	5	79	75	-23	-33	250

Полученные результаты показывают, что разработанная технология девулканизации РК в среде битума позволяет получать БПК с новой структурой и повышенным комплексом всех технических свойств. Оптимальными девулканизирующими агентами являются неозон и кремнезоль.

Модификация нефтяных битумов деструктатами бутиловых и полиуретановых эластомеров (глава 4)

Среди шинных резин бутиловые выделяются насыщенностью основной цепи, в связи с чем их регенераты (деструктаты) привлекательны для модификации битумов. Использованные регенераты отличались типом вулканизирующей группы (алкилфенолформальдегидная смола, сера), видом облучения (гамма и электронами) и степенью облучения (от 5 до 15 Мрад).

Установлено, что тип поперечных связей резины играет важную роль в выборе технологии получения БПК: серные регенераты растворяются в битуме в течение 1 часа, а смоляные – в течение 3.

Таблица 3

Групповой состав битумов

№	Состав, м.ч.	Масла	БС	СБС	Асфальтены
1	БНД 90/130	47,6	20,1	10,4	21,9
2	БНД 90/130 – 100, серный регенерат – 5	45,2	21,3	11,5	22
3	БНД 90/130 – 100, серный регенерат – 10	45,3	21	15,8	17,9

Из табл. 3 видно, что при небольшой концентрации полимера (5%) происходит некоторое уменьшение доли свободной масляной фракции за счёт её адсорбции полимером. Дальнейшее увеличение концентрации полимера, его растворение в мальтенах и образование зародышей коагуляционной полимерной сетки увеличивает долю мальтеновых фракций по сравнению с тяжёлыми асфальтенами.

Были изучены основные свойства БПК и установлены оптимальные концентрации модификаторов (табл. 4).

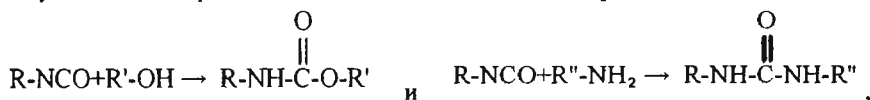
Таблица 4

Свойства битума и битум-полимерных вяжущих

Состав, м.ч.	T _p , °C	П ₂₅ , 0,1 мм	П ₀ , 0,1мм	Д ₂₅ , см	Д ₀ , см	Э ₂₅ , %	Г, Ø 5 см, °C	T _{сп} , °C	T _{вс} , °C
БНД 90/130	44	97	50	95	0	13	+5	-19	230
БНД 90/130 – 100; регенерат серн. -15	64	40	24	8	2,5	35	-25	-30	250
БНД 90/130 – 100; регенерат смол. - 7;	56	55	27	8	2,5	33	-23	-28	240

Показано, что серные регенераты, несмотря на большое исходное содержание гель-фракции (90%), являются более эффективными модификаторами битума, нежели смоляные, что объясняется термической деструкцией серных поперечных связей в процессе смешения с битумом. Тип облучения для обоих регенератов роли не играет. Среди смоляных регенератов оптимальным модификатором битумов является регенерат со степенью облучения 15 Мрад, достаточной для полной деструкции в нём гель-фракции.

Насыщенной основной целью обладают также продукты алкоголиза крупнотоннажных отходов пенополиуретанов. Разработанная технология модификации ими битумов подразумевает введение полиуретановых регенератов – полиэфиров (ПЭ) - с последующим отверждением их в массе битума полиизоцианатом (ПИЦ). Однородность БПК обеспечивается следующими реакциями ПИЦ с асфальтенами битума:

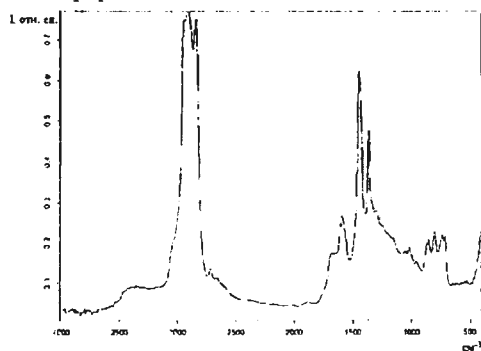


доказанными появлением пиков уретановых и мочевиновых групп на ИК-спектре смеси БНД 90/130 и 5% ПИЦ (рис.3). Также был установлен рост температуры размягчения композиций во времени до 115 °C. Максимум при этом достигается через 48 часов, что говорит о протекании обозначенных химических реакций в этот период.

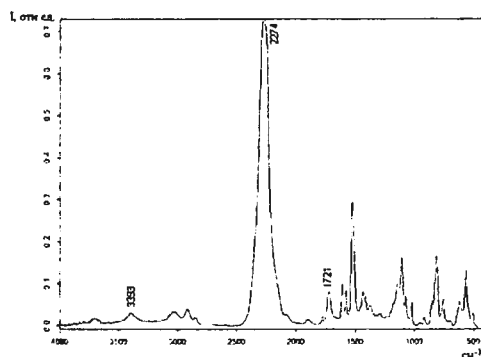
Свойства вяжущих при этом зависят от концентраций регенерата и полиизоцианата и от содержания концевых гидроксильных групп ПУ полиэфира. Поэтому для выявления закономерностей изменения свойств БПК и оптимизации содержания модификатора был реализован ротатбельный эксперимент для этих трёх факторов, получены поверхности свойств и уравнения регрессии.

Для температуры размягчения: $Y = 115 - 0,5886 X_1 + 2,966 X_2 + 5,191 X_3 + 7,024 X_1 X_2 - 3,81 X_1 X_3 - 0,595 X_2 X_3 - 18,85 X_1^2 - 17,92 X_2^2 - 15,07 X_3^2$; для пенетрации при 25 °C: $Y = 26,12 - 1,993 X_1 - 10,48 X_2 + 0,8186 X_3 + 0,08333 X_1 X_2 + 2,345 X_1 X_3 + 3,631 X_2 X_3 + 4,367 X_1^2 + 10,13 X_2^2 + 5,224 X_3^2$; для эластичности при 25 °C: $Y = 57,72 - 7,331 X_1 + 2,906 X_2 + 3,981 X_3 + 3,238 X_1 X_2 - 1,405 X_1 X_3 - 1,238 X_2 X_3$

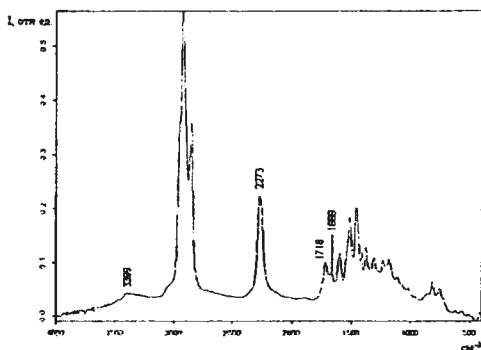
- $10,84 X_1^2 - 9,327 X_2^2 - 7,21 X_3^2$, где X_1 – концентрация ПУ регенерата, X_2 – концентрация ПИЦ, X_3 – содержание концевых гидроксильных групп полиэфир.



А



Б



В

Рис. 3: А - ИК-спектр БНД 90/130; Б - ИК-спектр ПИЦ; В - ИК-спектр БНД 90/130 с 5% ПИЦ

Сравнительная оценка модификации битумов деструктатами резин и реакционноспособным каучуком (глава 5)

До последнего времени наилучшими модификаторами битумов считались каучуки и ТЭП, которые, не взаимодействуя с битумом химически, растворялись в нём, придавая свойства полимера. Второй перспективный подход – модификация битумов реакционноспособными добавками, среди которых наиболее эффективным сегодня признан Элвалой - сополимер этилена с бутилакрилатом и глицидилметакрилатом. Химическая реакция протекает между эпоксигруппами глицидилметакрилата и карбоксильными группами асфальтенов битума. В связи с этим изучалось влияние Элвалоя на битумы с различным содержанием асфальтенов: БНД 90/130 (1), БНК 40/180 (2) БН 70/30 (3) (рис.4-7). При этом свойства модифицированного Элвалоем дорожного битума (1) сравнивались с разработанной нами битумно-резиновой композицией (4).

Максимально возможная концентрация Элвалоя составляет 1,5%, что объясняется существенно возрастающей вязкостью композиции и высокой ценой модификатора. Сравнивая кривые 1 и 4, можно сделать вывод, что оптимальная БПК с резиновой крошкой (20%) имеет значительно лучшие свойства. Учитывая меньшую длительность технологического процесса модификации, экологический эффект и низкую стоимость, РК является более выгодной модифицирующей добавкой.

Возможность химического взаимодействия Элвалоя с асфальтенами битума более эффективно может быть использована при модификации высоковязких строительных битумов с высоким содержанием асфальтенов, где эластомеры малоэффективны и практически не используются. В подтверждение этого были обнаружены увеличение растяжимости при 25 °С и пенетрации при 0 °С твёрдого строительного битума (БН 70/30).

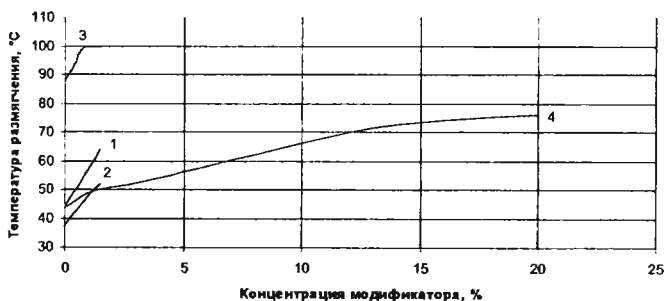


Рис. 4 Зависимость температуры размягчения битум-полимерных композиций от концентрации модификаторов: 1 - БНД 90/130 + Элвалой; 2 - БНК 40/180 + Элвалой; 3 - БН 70/30 + Элвалой; 4 – БНД 90/130 + девулканизованная резиновая крошка

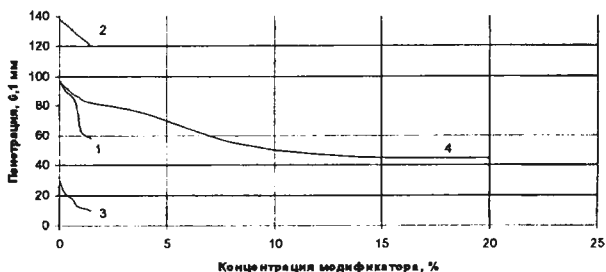


Рис. 5 Зависимость пенетрации битум-полимерных композиций при 25 °С от концентрации модификаторов: 1- БНД 90/130 + Элвалой; 2 - БНК 40/180 + Элвалой; 3 - БН 70/30 + Элвалой; 4 – БНД 90/130 + девулканизованная резиновая крошка

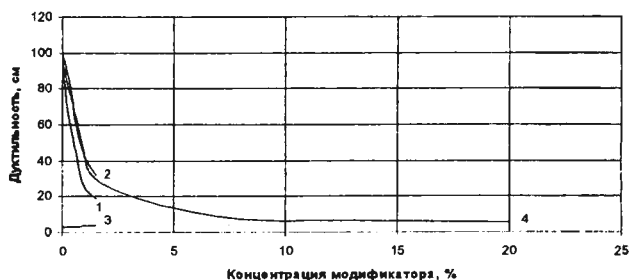


Рис. 6 Зависимость дуктильности битум-полимерных композиций при 25 °С от концентрации модификаторов: 1- БНД 90/130 + Элвалой; 2 - БНК 40/180 + Элвалой; 3 - БН 70/30 + Элвалой; 4 – БНД 90/130 + девулканизованная резиновая крошка

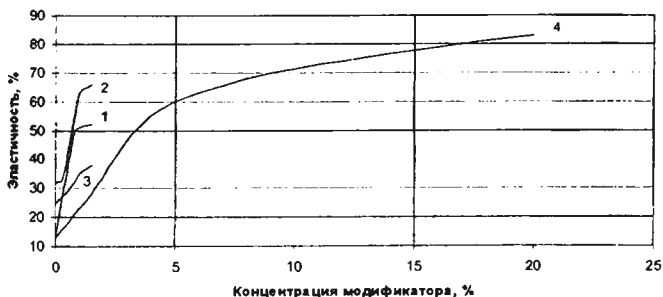


Рис. 7 Зависимость эластичности битум-полимерных композиций при 25 °С от концентрации модификаторов: 1- БНД 90/130 + Элвалой; 2 - БНК 40/180 + Элвалой; 3 - БН 70/30 + Элвалой; 4 – БНД 90/130 + девулканизованная резиновая крошка

Практическое применение разработанных битум-полимерных композиций (глава 6)

Наибольший технико-экономический и экологический интерес представляет использование девулканизаторов и деструктаторов сшитых эластомеров в дорожных битумах. В табл. 5 представлены основные свойства разработанных битумных вяжущих на основе дорожного битума БНД 90/130.

Таблица 5

Основные свойства битумных вяжущих

№ п/п	Состав, м.ч.	Тр, °C	П ₂₅ , 0.1 мм	П ₀ , 0.1 мм	Д ₂₅ , см	Д ₀ , см	Э, %	Г, Ø 5 см, °C	Т _{хр} , °C	Т _{вс} , °C	Адгезия к минеральной части
1	БНД 90/130	44	97	50	95	0	13	+5	-19	230	Образец №2
2	БНД 90/130 -100, РК – 20, неозон – 0,1	76	45	36	9,7	5	84	-25	-35	250	Образец №1
3	БНД 90/130 – 100 Серный регенерат (электрон-9) -15	64	40	24	8	2,5	35	-25	-30	250	Образец №1
4	БНД 90/130 – 100 смоляной регенерат (электрон-15) -7	56	55	27	8	2,5	33	-23	-28	240	Образец №1
5	БНД 90/130 – 100, ПЭ (9,6% ОН) – 8,67; ПИЦ – 8,32	115	26	15	6	0	58	-6	-21	255	Образец №1
6	БНД 90/130 -100, Элвалой – 1,5	64	58	41	19	5,8	52	-10	-22	255	Образец №1

Свойства асфальтобетонов на основе разработанных вяжущих представлены в табл. 6.

Таблица 6

Основные свойства асфальтобетонов

Свойства	Остаточная пористость, %	Водонасыщение, %	Набухание, %	R _{сж20} , МПа	R _{сж0} , МПа	R _{сж50} , МПа	Водоустойчивость
Вяжущее							
БНД 90/130	3,3	1,6	0,01	3,1	7,70	1,0	0,94
ГОСТ 9128-97	2,5-5	1,5-4	-	≥ 2,5	≤ 9-13*	≥ 1,1-1,6*	≥ 0,85-0,95*
БНД 90/130 -100, РК – 20, неозон – 0,1	3,4	1,9	0,03	5,74	8,78	1,83	0,96
БНД 90/130 – 100, серный регенерат (электрон-9) - 15	3,6	2,0	0,04	3,64	7,81	1,67	0,95
БНД 90/130 – 100, ПЭ (9,6% ОН) – 8,67; ПИЦ – 8,32	3,6	2,1	0,04	6,59	8,94	2,53	0,96
БНД 90/130–100, Элвалой-1	3,4	1,8	0,02	4,18	8,33	1,39	0,96

* - в зависимости от дорожно-климатической зоны
Примечание: мин.часть – 100 м.ч., вяжущее – 7,5 м.ч.

Как видно из табл. 6, асфальтобетоны на модифицированном битуме БНД 90/130 обладают повышенными свойствами, превосходящими требования ГОСТ.

Общие выводы:

1. С целью модификации нефтяных битумов эластомерами обоснована возможность и техническая целесообразность использования продуктов деструкции крупнотоннажных промышленных отходов: отработанных автомобильных шин (7 млн т в год), изделий из бутиловых резин, пенополиуретанов (4 млн т в год). Такая модификация позволит расширить температурный интервал деформационной стабильности дорожных битумов, эффективно решит экологическую проблему обращения с крупнотоннажными отходами резинотехнических отходов. Исследованы три технологии модификации битумов отходами сетчатых эластомеров: девулканизация резиновой крошки в расплаве битума, введение готовых радиационных деструктатов (регенератов бутиловых резин) в битум, смешение реакционноспособных деструктатов сетчатых эластомеров с битумом и последующее их отверждение (вулканизация).

2. Впервые проведена эффективная девулканизация резиновой крошки из автомобильных шин в расплаве дорожного битума в присутствии катализаторов девулканизации основного типа, в частности неозоном Д и наноструктурированным кремнезолом. Достигнута высокая степень девулканизации резины (остаток гель-фракции составляет 9%) при сохранении молекулярной массы исходного каучука до 64%.

3. Установлено, что при девулканизации резины в среде битума существенно увеличивается содержание бензольных и спиртобензольных смол, ответственных за эластичность битумов и образуется устойчивая к силовым воздействиям коагуляционная структура полученных вяжущих. Последние отличаются повышенными тепло-, морозостойкостью, эластичностью, деформативностью при пониженных температурах, твёрдостью и адгезионной прочностью.

4. Установлено, что радиационные серные бутилрегенераты (деструктаты), несмотря на большое содержание гель-фракции (90%), способны к растворению при введении в битум при температурах свыше 170 °С, что свидетельствует о протекании их термической деструкции. Смоляные регенераты, содержащие 50% гель-фракции, не способны к термической деструкции и плохо совмещаются с битумом. Определены оптимальные концентрации деструктатов в битуме, при которых достигается повышенный комплекс основных свойств битумных вяжущих.

5. Отверждение полиуретанового регенерата полиизоцианатом в среде битума приводит к резкому улучшению свойств последнего, что объясняется химическим взаимодействием полиизоцианата не только с регенератом, но и с

концевыми гидроксильными и аминными группами асфальтенов битума. Оптимизировано содержание полиуретанового регенерата и ПИЦ в битуме и определены требования к регенерату по содержанию концевых гидроксильных групп, позволяющие получить вяжущее с максимальными свойствами.

6. Проведена сравнительная оценка свойств битумно-эластомерных композиций и битумов, модифицированных реакционноспособным сополимером этилена с бутилакрилатом и глицидилметакрилатом (Элвалоем). Установлено, что оптимальная битумно-резиновая композиция превосходит по комплексу свойств битум, модифицированный оптимальным содержанием Элвалоля. К тому же, технология модификации битума резиновой крошкой менее длительна, как показали расчёты, экономически более выгодна и экологически эффективна, поскольку позволяет утилизировать многотоннажные отходы автомобильных шин.

7. Показана эффективность использования разработанных битум-полимерных композиций в качестве вяжущего для дорожного асфальтобетона, который по основным свойствам превосходит требования ГОСТ 12801.

В целом результаты исследований свидетельствуют о высокой технико-экономической и экологической эффективности модификации нефтяных битумов девулканизатами изношенных автомобильных шин и деструктатами других изделий из сетчатых эластомеров.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. *Аюпов, Д.А.* Битумные эмульсии на основе неионогенных ПАВ / Д.А. Аюпов // Сборник публикаций студентов и аспирантов КазГАСУ. - Казань, 2007. - с.72-76.

2. *Мурафа, А.В.* Модификация битумов олигомерами изобутилена, полученными путём радиационной деструкции бутиловых резин / А.В. Мурафа, Ю.Н. Хакимуллин, Д.А. Аюпов, В.Г. Хозин // Сборник тезисов научно-технической конференции «Олигомеры-2009». – Волгоград, 2009. - с.276.

3. *Аюпов, Д.А.* Необходимость и способы модификации нефтяных битумов / Д.А. Аюпов, А.В. Мурафа // Сборник тезисов НТК КазГАСУ. – Казань, 2009. - с. 132.

4. *Аюпов, Д.А.* Модификация нефтяных битумов регенератами резины / Д.А. Аюпов, А.В. Мурафа, Ю.Н. Хакимуллин, В.Г. Хозин // Сборник трудов Третьих Воскресенских Чтений «Полимеры в строительстве». – Казань, 2009. - с. 6-7.

5. *Аюпов, Д.А.* Модифицированные битумные вяжущие строительного назначения / Д.А. Аюпов, А.В. Мурафа, Ю.Н. Хакимуллин, В.Г. Хозин // Строительные материалы. – 2009. - №8. - с. 50-51.

6. *Аюпов, Д.А.* Модификация дорожных битумов радиационными регенератами бутиловых резин / Д.А. Аюпов, А.В. Мурафа, Ю.Н. Хакимуллин // Строительные материалы. – 2009. - № 12. - с. 44-45.

7. *Аюпов, Д.А.* Битум-полимерные композиции, модифицированные девулканизатами резин / Д.А. Аюпов, А.В. Мурафа, Ю.Н. Хакимуллин, В.Г. Хозин // Сб. научных трудов «Достижения и проблемы материаловедения и модернизации строительной индустрии. Т.1». – Казань, 2010. – С. 478-482.

8. *Аюпов, Д.А.* Современные способы регенерации резин и возможности использования их в строительной отрасли / Д.А. Аюпов, А.В. Мурафа, Ю.Н. Хакимуллин, В.Г. Хозин // Известия КазГАСУ. – 2010. - № 1 (13). - с. 260-263.

9. *Аюпов, Д.А.* Наномодифицированные битумные вяжущие для асфальтобетона / Д.А. Аюпов, А.В. Мурафа, Д.Б. Макаров, Ю.Н. Хакимуллин, В.Г. Хозин // Строительные материалы. – 2010. - № 10. - с. 34-35.

10. Хозин, В.Г. Физико-химические основы модификации нефтяных битумов полимерами / В.Г. Хозин, А.В. Мурафа, Д.Б. Макаров, Д.А. Аюпов // Сборник трудов Международной конференции «Физико-химические основы строительного материаловедения» Харьков, 2010. – с. 34-35.

11. *Аюпов, Д.А.* Девулканизация резиновой крошки в среде битума / Д.А. Аюпов, А.В. Мурафа, Д.Б. Макаров, Ю.Н. Хакимуллин, В.Г. Хозин // Сборник трудов международной НТК «Структура и динамика молекулярных систем». – Яльчик, 2010. - с. 14.

12. *Аюпов, Д.А.* Исследование особенностей взаимодействия битумов с полимерами / Д.А. Аюпов, Л.И. Потапова, А.В. Мурафа, В.Х. Фахрутдинова, Ю.Н. Хакимуллин, В.Г. Хозин // Известия КазГАСУ. – Казань, 2011. - № 1 (15). - с. 140-145.

13. *Аюпов, Д.А.* Модификация нефтяного битума девулканизированной в его среде резиновой крошкой / Д.А. Аюпов, А.В. Мурафа // Сборник тезисов НТК КазГАСУ. – Казань, 2011. - с. 170.



Подписано к печати «18» 10. 2011 г. Формат 60х84/16 Печать RISO

Объем 1 п.л. Заказ № 466. Тираж 100 экз.

ПМО КГАСУ

420043, Казань, ул. Зеленая, д.1

